



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94108094.3

[43]公开日 1996年2月14日

[22]申请日 94.8.10

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学
研究院[72]发明人 童立山 王海京 高国强 张新杰
冯薇苏 李向伟 邓景辉

[14]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 屈定秀

C07C 29 / 17

[51]Int.Cl⁶

C07C 31 / 20

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 1, 4-丁二醇的制备方法

[57]摘要

一种1, 4-丁二醇的制备方法，是以顺酐和/或琥珀酸酐为原料，在通式为 $C_{n_a}ZnCr_bM_cO_x$ 的催化剂存在下进行气相催化氢化反应制备1, 4-丁二醇，式中：a=0.1—1.0、b=0.1—5、c=0.1—5，分别表示Cu、Cr、M的原子数，X是为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数，M是选自IVB族中的一种元素，特别是Zr元素。其工艺条件是：反应压力3—9MPa，反应温度190—300℃，酐液体体积进料空速0.02—0.30小时⁻¹、H₂/酐摩尔比为150—500:1。本发明所述方法具有时空收率高、1, 4-丁二醇选择性高、稳定性好等特点。

权 利 要 求 书

1. 一种1,4-丁二醇的制备方法，是以顺酐和/或琥珀酸酐为原料，进行气相催化氢化反应制备1,4-丁二醇，其特征在于该方法包括如下过程：将通式为 $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ 的催化剂装填于固定床反应器中，经预处理后降至反应温度，通入溶解在溶剂中的顺酐和/或琥珀酸酐溶液，进行催化氢化反应制备1,4-丁二醇，其工艺条件是：反应压力3-9MPa，反应温度190-300℃，酐液体体积进料空速0.02-0.30小时⁻¹，H₂/酐摩尔比为150-500:1、溶剂的用量为酐重量的0.4~5倍，从反应产物中分离出来的氢可以循环使用。

2. 根据权利要求1所说的制备方法，其特征在于所说的溶剂为C₁-C₄的饱和一元醇、γ-丁内酯、二噁烷。

3. 根据权利要求1所说的制备方法，其特征在于在催化剂通式 $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ 中，a=0.1-10、b=0.1-5、c=0.1-5，分别表示Cu、Cr、M的原子数，X是为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数，M是选自ⅣB族中的一种元素。

4. 根据权利要求1、3所说的制备方法，其特征在于M为Zr元素。

5. 根据权利要求1所说的制备方法，其特征在于催化剂的预处理是指：将通式 $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ 的催化剂母体在氢气或用惰性气体稀释的氢气中，在0.1-2.0MPa压力下于150-300℃还原5-40小时。

6. 根据权利要求1所说的制备方法，其特征在于反应压力为4-7MPa。

7. 根据权利要求1所说的制备方法，其特征在于反应温度为200-280℃。

8. 根据权利要求1所说的制备方法，其特征在于酐液体体积进料空速为0.04-0.30小时⁻¹。

9. 根据权利要求1所说的制备方法，其特征在于H₂/酐摩尔比为200-500:1。

10. 根据权利要求1所说的制备方法，其特征在于所说的固定床反应器可以是一个、二个或二个以上的反应器组成的串连反应器组。

说 明 书

1, 4-丁二醇的制备方法

本发明涉及1, 4-丁二醇的制备方法，具体地说是以顺酐和/或琥珀酸酐为原料进行气相催化氢化反应制备1, 4-丁二醇的方法。

1, 4-丁二醇是一种重要的基本有机化工原料，主要用于生产聚对苯二甲酸二丁酯(PBT)、聚氨酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃和增塑剂。

通常，1, 4-丁二醇是以乙炔和甲醛为原料，在高压下合成，也可以由 γ -丁内酯加氢或四氢呋喃水解制得。随着丁烷氧化制备马来酸酸酐技术的发展，八十年代以来，采用非贵金属混合氧化物为催化剂，从顺酐直接气相氢化制造1, 4-丁二醇的方法。已取得明显进展，例如，日本专利平2-25434公开了用Cu-Zn混合氧化物为催化剂，由顺酐制备1, 4-丁二醇的方法，顺酐转化率为100摩尔%，1, 4-丁二醇的选择性达79摩尔%，该方法的不足是：顺酐液体体积进料空速(LHSV)不高，约0.03小时⁻¹，反应稳定性不好，连续运转周期不足100小时。日本专利平2-233632公开了一种用Cu-Mn混合氧化物为催化剂，由顺酐制备1, 4-丁二醇的方法，顺酐转化率为100摩尔%，1, 4-丁二醇选择性达95摩尔%，但LHSV只有约0.03小时⁻¹，当以 γ -丁内酯为溶剂，LHSV为0.06小时⁻¹时，1, 4-丁二醇选择性仅为67摩尔%，也没有给出反应可连续运转的时间。

本发明的目的是提供一种以顺酐和/或琥珀酸酐为原料，使用非贵金属催化剂，在较高LHSV条件下、在较长时间范围内连续进行气相催化氢化反应制备1, 4-丁二醇的方法。

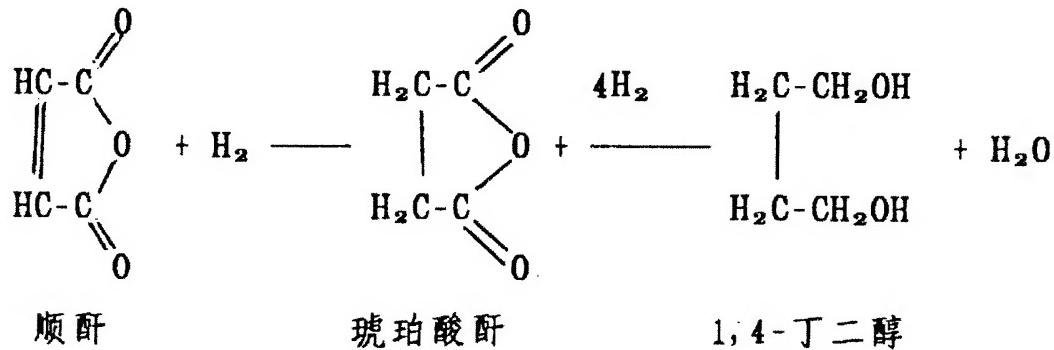
本发明所用的催化剂是按照申请号为94105927.8的中国专利申请所述方法制得的通式为 $Cu_aZn_bCr_cM_dO_x$ 的非贵金属催化剂，其中a=0.1-10、b=0.1-5、c=0.1-5，分别表示Cu、Cr、M的原子数，X是

为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数，M是选自ⅣB族中的一种元素，最好是Zr元素，其制备步骤包括：

(1) 将Cu、Zn、Zr盐以及铬酸酐按照该催化剂的组成比例溶解在脱离子水中，制成混合物浓度为20~50m%的溶液，在搅拌下与碱混合，发生共沉淀作用，控制溶液的pH值=5~7，过滤、洗涤，于100~120℃干燥10~15小时，在350~500℃焙烧20~30小时，然后成型、制得催化剂母体；

(2) 取反应需要量的催化剂母体装填在固定床反应器中，在氢气或用惰性气体稀释的氢气中，在0.1~2.0MPa压力下于150~300℃还原5~40小时。

本发明所述方法，其工艺过程是：催化剂经还原预处理后，将反应器温度降至反应温度，然后向反应器内通入溶解在溶剂中的顺酐和/或琥珀酸酐溶液和氢气进行催化氢化反应，即可制得1,4-丁二醇。以顺酐为反应原料时，其反应式如下：



其工艺条件是：反应压力3~9MPa、最好是4~7MPa；反应温度190~300℃、最好是200~280℃；酐液体体积进料空速0.02~0.30小时⁻¹、最好是0.04~0.30小时⁻¹；H₂/酐摩尔比为150~500:1、最好是200~500:1。

由于顺酐在常温下为固态，为便于输送，通常将顺酐溶解在溶剂中进料，常用的溶剂有C₁-C₄饱和一元醇、醚、γ-丁内酯、二恶烷等，溶剂的用量通常酐为重量的0.4-5倍。

本发明提及的固定床反应器可以是一个、二个或二个以上的反应器组成的串联反应器组。从反应产物中分离出来的氢气可以循环使用。

完成本发明的反应方式可以是间歇的，半连续的，但最经济的方式还是连续反应方式，即固定床反应方式。

本发明所述方法具有时空收率高(即酐液体体积进料空速高)、1,4-丁二醇选择性高等特点，如本发明所述方法，在以γ-丁内酯为溶剂时，在LHSV为0.1小时⁻¹的条件下，1,4-丁二醇的产率很高，达90摩尔以上，而已有技术在LHSV为0.06小时⁻¹的条件下，1,4-丁二醇的选择性只有67摩尔%，只有当LHSV下降到0.03小时⁻¹时，1,4-丁二醇的选择性才能提高到90摩尔%以上。

本发明所述方法的另一特点是：连续运转周期长，达1000小时、此时1,4-丁二醇的选择性仍然很高，失活催化剂可在反应器内再生后重复使用，再生温度不大于300℃。

下面的实施例将对本发明作进一步说明。

实例1-3

催化剂的制备及预处理：按照申请号为94105927.8的中国专利申请中例1所述方法，将261克硝酸铜(化学纯，北京化工厂)，298克硝酸锌(化学纯，北京化工厂)，116克铬酸酐(化学纯，北京化工厂)，134克硝酸锆(化学纯，北京化工厂)溶于1000毫升脱离子水中，在搅拌下与氨水混合，控制pH=6±1，生成沉淀，过滤、洗涤，于110±10℃

干燥12小时，在 $400\pm50^{\circ}\text{C}$ 焙烧24小时，成型、制成粒度为 $\varphi 2.5$ 毫米 $\times 2$ 毫米的催化剂母体，其耐压强度为 100 ± 50 牛顿/厘米。取62.5毫升该催化剂母体装入内径为 $\varphi 23$ 毫米、长1000毫米的不锈钢管式反应器中，用氮气吹扫反应系统，并将反应系统充压到 1MPa ，然后以2.5立升/分流量通入用氮气稀释的氢气，氢气浓度由2Vol%逐渐提高到100Vol%，同时，将反应器由室温提升到 $295\pm5^{\circ}\text{C}$ ，进行催化剂还原，平均升温速度不大于 $20^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ ，总还原时间约40小时。

催化加氢反应：将反应器降至反应温度，向反应器通入顺酐-正丁醇溶液（顺酐：工业级，天津中和化工厂；正丁醇，工业级，市售），按表1所列条件进行反应，将反应产物进行色谱分析，结果见表1。

注：耐压强度测定法：RIPP 25-90（参看杨翠定等人编写的“石油化工分析方法”，科学出版社）。

表1

反应条件和结果		实例编号	1	2	3
反 应 条 件	温度 ℃	228	233	241	
	压力 (MPa)	7	7	7	
	LHSV (小时 ⁻¹) *	0.10	0.15	0.19	
	H ₂ /酐摩尔比	300:1	300:1	300:1	
	醇酐摩尔比	2.5:1	2.5:1	2.5:1	
反 应 结 果	转化率 (摩尔%)	95	100	100	
	四氢呋喃	4	5	6	
	n-丁醇	4	9	7	
	γ-丁内酯	26	26	29	
	1,4-丁二醇	66	60	58	

* 注: LHSV是指顺酐液体体积进料空速。

实例 4

催化剂、反应原料及反应装置同实例 1, 控制反应压力为 7MPa、
LHSV 为 0.1 小时⁻¹、H₂/酐摩尔比为 350:1, 累计运转 1000 小时以上,
反应结果见表 2。

表 2

累计运转时间(小时)	反应温度(℃)	转化率(摩尔%)	选择性(摩尔%)			
			四氢呋喃	n-丁醇	γ-丁内酯	1,4-丁二醇
72	219	100	16	0	12	72
300	220	100	13	4	13	70
515	220	100	11	3	14	72
704	219	100	10	3	16	71
829	220	99	11	1	18	70
1003	222	95	14	2	21	63

实例 5

采用实例4所述催化剂，反应原料和反应装置，但是，催化剂已使用1859小时，催化剂表面铜晶粒已明显增大，导致催化剂活性下降。将反应器降至室温，在1MPa、空气的气体体积进料空速为2400小时⁻¹条件下将反应器提温至295±5℃，其中150-200℃范围内，平均升温速度10℃/小时，然后以纯氧逐渐取代空气，继续氧化14小时，总氧化时间约54小时，然后按实例1方法将催化剂还原，并进料反应，反应结果列于表3。

表3

催化剂	温度 (℃)	压力 (MPa)	H ₂ /酐 (摩尔)	LHSV (小时 ⁻¹)	转化率 (摩尔 ²)	选择性(摩尔%)		
						THF	GBL	1, 4-BD
再生前	236	7	350	0.1	93	15	33	52
再生后	219	7	350	0.1	100	9	19	72

注：(1) LHSV：顺酐液体体积进料空速；

(2) THF：四氢呋喃；

(3) GBL：γ-丁内酯；

(4) 1, 4-BD：1, 4-丁二醇。

由例1-4可以看出：本发明所述方法具有时空收率高（即顺酐液体体积进料空速高）、1, 4-丁二醇选择性高等特点。

由例4、5可以看出：本发明所述方法运转周期长，达1000小时以上，催化剂失活后可在反应器内再生后重复使用，再生温度低，不大于300℃。

实例6

取粒度为26-50目按实例1方法制备的催化剂母体2.7毫升，装入内径为10毫米、长度为500毫米的不锈钢管式反应器中，用氮气吹扫反应系统，并充压到2MPa，然后以30立升/小时流量向反应器通入氢气、同时以平均升温速度为50℃/小时的速度将反应器由室温升到280℃，并在280℃保持2小时，将反应器降温，向反应器中通入顺酐和γ-丁内酯的混合物（顺酐与γ-丁内酯的摩尔比为1:1），在反应温度为230℃、反应压力为6MPa、顺酐液体体积进料空速为0.1小时⁻¹，H₂/酐摩尔比为410:1的条件下进行反应，取样进行色谱分析，结果见表4。

表4

连续运转 时间(小时)	转化率 (摩尔%)	选择性(摩尔%)		
		四氢呋喃	n-丁醇	1,4-丁二醇
69	100	7	2	91
93	100	7	2	91
106	100	7	2	91
115	100	7	2	91
124	100	7	2	91
139	100	7	2	91

由表4可以看出，本发明所述方法，以γ-丁内酯为溶剂时，1,4-丁二醇的产率很高，可达90摩尔%以上，而已有技术以γ-丁内酯为溶剂时，在LHSV为 0.06小时^{-1} 的条件下，1,4-丁二醇的选择性只有67摩尔%。